

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157627

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

(51)Int.Cl.

C08F 4/06

C08F 12/00

(21)Application number : 04-332178

(71)Applicant : HIGASHIMURA TOSHINOBU

(22)Date of filing : 19.11.1992

(72)Inventor : HIGASHIMURA TOSHINOBU

SAWAMOTO MITSUO

UEGAKITO MASAMI

MIYASHITA KAZUAKI

(54) PRODUCTION OF POLYSTYRENE HAVING REACTIVE GROUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce polystyrene having a nucleophilic reactive group by subjecting styrene to a living cationic polymn. in the presence of a quaternary ammonium salt and a specific polymn. initiator.

CONSTITUTION: Styrene is subjected to a living cationic polymn. at from -80°C to room temp. in a solvent in the presence of a polymn. initiator comprising 1mol of an organohalogen compd. of the formula (wherein X is halogen; and Y is a reactive group) and 1-10mol of a metal halide having a Lewis acidity and a quaternary ammonium salt in an amt. of 0.01-5mol based on 1mol of the organohalogen compd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157627

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 4/06	M E H	7242-4 J		
12/00	M J T	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-332178	(71)出願人	591063235 東村 敏延 京都府京都市左京区北白川伊織町35番地
(22)出願日	平成4年(1992)11月19日	(72)発明者	東村 敏延 京都市左京区北白川伊織町35番地
		(72)発明者	澤本 光男 京都市左京区静海市原町920番地の23
		(72)発明者	上垣外 正己 京都市左京区浄土寺南田町27番地 大文字 ハイッ255
		(72)発明者	宮下 和晃 京都市左京区一乗寺北大丸町14番地 フラ ッツアー乗館402
		(74)代理人	弁理士 幸田 全弘

(54)【発明の名称】 反応性基を有するポリスチレンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 スチレンのリビングカチオン重合で、片末端に反応性基を有する分子量分布の狭いポリスチレンを容易に得る。

【構成】 重合開始剤として、特定の有機ハロゲン化合物と、ルイス酸性を有するハロゲン化金属とからなる重合開始剤を用い、第4級アンモニウム塩の存在下でスチレンをリビングカチオン重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 4級アンモニウム塩の存在下で、下記化1の一般式（式中、Xはハロゲン原子であり、Yは反応性置換基である。）で表される有機ハロゲン化合物とルイス酸性を有するハロゲン化金属とからなる重合開始剤により、スチレンをリビングカチオン重合させることを特徴とする反応性基を有するポリスチレンの製造方法。

【化1】 $\text{CH}_2=\text{CHX}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、分子の片末端に、（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合性基または塩素原子もしくはアセトキシ基のような求核置換反応性の基を有するポリスチレンの製造方法に関するものであって、この発明によって得られるポリスチレンは、分子量分布が狭く、かつ反応性基を有するために、他のポリマーの改質等に有用である。

【0002】

【従来の技術】分子の末端に反応性基を有するポリマーは、例えばブロック共重合体の製造に用いられているように、既存のポリマーに新たな物性・機能を付与するための材料として好適である。その中でも反応性基としてラジカル重合性基を持つポリマーはマクロモノマーと称され、グラフト共重合体の製造に利用されている。

【0003】最近、上記反応性ポリマーについて、分子量分布の狭いポリマーが求められており、その手段としてリビングアニオン重合による製造が検討されている。しかしながら、リビングアニオン重合では、重合系の僅かな不純物も問題となり、例えば水については、完全に除去しないと重合が進行しないというように、工業化が容易でないという問題があった。

【0004】上記リビングアニオン重合法に対して、リビングカチオン重合法では、重合に及ぼす不純物の影響が少なく、重合開始剤1モル当り、0.04～0.06モル程度の水分が混入していても、分子量分布の狭い重合体が高収率で得られることが一般的に知られている。

【例えばMacromolecules（マクロモレキュールズ）、第17巻、265頁（1984年）】。したがって、リビングカチオン重合法によれば、単量体および溶剤に関する高度な精製操作を要せずに、目的のポリマーを合成することが可能となる。

【0005】発明者らは、上記リビングカチオン重合によって分子の片末端にラジカル重合性基またはフェノール性水酸基を有するポリスチレンを製造する方法に関して、先に特許出願している。具体的には、スチレン単量体をリビングカチオン重合させた後、ラジカル重合性基を有するシラン化合物またはグリニャール化合物によって重合を停止させ、ポリスチレン型マクロモノマーを製造する方法（特願平4-112303号）であり、また、p-t-ブトキシスチレンのプロトン酸付加物を重

合開始剤として使用し、スチレン単量体をリビングカチオン重合させた後、p-t-ブトキシフェニル基をp-ヒドロキシフェニル基に転換することによって、分子の片末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンを製造する方法（特願平4-112311号）である。

【0006】また、発明者らは、ある種のビニルエーテルと塩化水素の付加物、たとえば、1-(2-アクリロイルオキシエトキシ)エチルクロライドまたは1-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)エチルクロライド等が、 α -メチルスチレンのリビングカチオン重合の重合開始剤として適していることを見出し、ポリ α -メチルスチレン型マクロモノマーの製法に関しても提案している。（特願平4-143556号）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】発明者らは、上記特願平4-143556号で提案した、 α -メチルスチレンのリビングカチオン重合開始剤について、さらに検討した結果、ビニルエーテルと塩化水素の付加物およびルイス酸性を有するハロゲン化金属の2成分に加えて、4級アンモニウム塩を用いることにより、スチレンを高収率でリビングカチオン重合できることを見出し、この発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、4級アンモニウム塩の存在下で、下記化2の一般式（式中、Xはハロゲン原子であり、Yは反応性置換基である。）で表される有機ハロゲン化合物とルイス酸性を有するハロゲン化金属とからなる重合開始剤により、スチレンをリビングカチオン重合させることを特徴とする分子の片末端に反応性基を有するポリスチレンの製造方法である。なお、明細書中化1および化2は同じ内容の化学式である。

【0009】

【化2】 $\text{CH}_2=\text{CHX}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$

【0010】以下、この発明の反応性基を有するポリスチレンの製造方法についてさらに詳しく説明する。この発明において、重合開始剤の成分として用いられる前記の化2で示される有機ハロゲン化合物の置換基Yとしては、クロル基等のハロゲン原子、アセトキシ基またはベンゾイロキシ基等のアシロキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、アリロキシ基、フタルイミド基、エトキシカルボニルメトキシ基およびジ（エトキシカルボニル）メトキシ基等が挙げられ、より好ましくはクロル基、アセトキシ基、ベンゾイロキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基およびフタルイミド基である。

【0011】化2で表される有機ハロゲン化合物の具体例としては、1-(2-クロロエトキシ)エチルハライド、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルハライド、1-(2-ベンゾイロキシエトキシ)エチルハライド、1-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)エチルハラ

3

イドおよび1-(2-フタルイミドエトキシ)エチルハライド等を挙げることができ、これらの化合物中のハロゲン原子として、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が好ましく使用される。特に好ましい有機ハロゲン化合物は、1-(2-クロロエトキシ)エチルクロライド、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルクロライド、1-(2-ベンゾイロキシエトキシ)エチルクロライド、1-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)エチルクロライドおよび1-(2-フタルイミドエトキシ)エチルクロライドである。

【0012】上記の有機ハロゲン化合物は、例えばクロロエチルビニルエーテルまたは2-アセトキシエチルビニルエーテル等のビニルエーテルと、塩化水素、臭化水素またはヨウ化水素等のハロゲン化水素とを等モルで、 $-78 \sim 0^\circ\text{C}$ 程度の低温下で反応させることによって合成することができる。

【0013】この発明における重合開始剤は、前記有機ハロゲン化合物およびルイス酸性を有するハロゲン化金属からなるもので、ルイス酸性を有するハロゲン化金属としては、四塩化スズ(SnCl_4)、四臭化スズ(SnBr_4)、三フッ化ホウ素(BF_3)、三塩化アルミニウム(AlCl_3)、三臭化アルミニウム(AlBr_3)、二塩化亜鉛(ZnCl_2)、五塩化アンチモン(SbCl_5)、三塩化鉄(FeCl_3)、四塩化チタン(TiCl_4)、四臭化チタン(TiBr_4)、五塩化レニウム(ReCl_5)、ジエチルアルミニウムモノクロライド、モノエチルアルミニウムジクロライド等を挙げることができ、好ましくは四塩化スズ(SnCl_4)である。

【0014】4級アンモニウム塩は、有機ハロゲン化合物およびハロゲン化金属と共に、重合に際して重合系に添加され、その役割は重合生長末端の安定化にある。4級アンモニウム塩が添加されないと、分子量分布の狭いポリマーは得られない。好ましい4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウムハライドである。こゝでハライドとしては、クロライド、ブロマイドまたはアイオダイドが好ましく、アルキルとしては、メチル、エチルおよびブチル等が好ましい。好ましいテトラアルキルアンモニウムハライドの具体例としては、テト*

4

* ラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドおよびテトラブチルアンモニウムアイオダイドが挙げられる。

【0015】重合開始剤における前記有機ハロゲン化合物とハロゲン化金属の好ましい割合は、有機ハロゲン化合物1モル当り、ハロゲン化金属1~10モル、さらに好ましくは1~6モルである。また、重合開始剤と共に使用する4級アンモニウム塩は、有機ハロゲン化合物1モル当り0.01~5モル使用することが好ましく、さらに好ましくは0.1~2モルである。開始剤の重合系への添加方法としては、後記する重合溶剤にスチレン、有機ハロゲン化合物、4級アンモニウム塩を溶解した溶液に、ハロゲン化金属を添加する方法が好ましく、ハロゲン化金属が添加されると直ちに重合が開始する。

【0016】前記の重合開始剤の使用量は、目的とするポリスチレンの分子量に応じて選択される。例えば、数平均分子量が1000の重合体を目的とする場合には、スチレン単量体1モル当り有機ハロゲン化合物を0.1モルの割合で使用する。また、数平均分子量が5200の重合体を目的とする場合には、スチレン単量体1モル当り有機ハロゲン化合物を0.002モルの割合で使用するればよい。

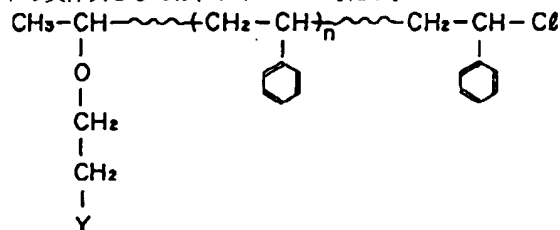
【0017】重合溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレン、ベンゼン、トルエン、ニトロメタンおよびニトロベンゼン等を挙げることができ、より好ましくは塩化メチレンである。また、重合におけるスチレン単量体の好ましい溶液濃度は5~30重量%程度である。重合温度としては、 -80°C ~室温が好ましく、さらに好ましくは $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ である。ポリスチレンへの反応性基の導入率を高めるためには、 $-60^\circ\text{C} \sim -78^\circ\text{C}$ で重合を開始させた後、 $-20 \sim 0^\circ\text{C}$ で重合を進行させることが好ましい。

【0018】

【作用】この発明においては、前記化2で表される有機ハロゲン化合物が重合開始端となり、下記化3の式(式中、Yは反応性基である)によって表される重合体が得られる。

【0019】

【化3】



【0020】したがって、化2の反応性置換基Yを変えることにより、種々の反応性基を有するポリスチレンを得ることができる。また、反応性基としてアシロキシ基またはフタルイミド基等の加水分解性基を有するポリス

チレンは、加水分解によってヒドロキシル基またはアミノ基を有するポリスチレンに変換することも可能である。得られた重合体の片末端に導入される官能基は、核磁気共鳴スペクトル(NMR)等の測定によって確認す

ることができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例によりこの発明のポリスチレンの製造方法をより具体的に説明する。

実施例1

(クロロエトキシ末端ポリスチレンの合成) 以下の操作はすべて乾燥窒素雰囲気下で行い、試薬は注射器により採取・添加した。2-クロロエチルビニルエーテルの1.0M濃度のn-ヘキサン溶液50ml中に、温度0℃で塩化水素ガスを30分間吹き込み、1.0M濃度の1-(2-クロロエトキシ)エチルクロライド溶液を定量的に合成した。スチレン0.58ml、プロモベンゼン0.12ml、塩化メチレン3.2ml、テトラブチルアンモニウムクロライド(TBAC)の500mM塩化メチレン溶液0.1mlをシュレンク反応管に採取し、十分に混合した後、-78℃に冷却した。得られた溶液に、前記の1-(2-クロロエトキシ)エチルクロライドの0.3M濃度のn-ヘキサン溶液0.5mlを添加し、引き続き-78℃に冷却しておいた四塩化スズの0.5M塩化メチレン溶液0.50mlを添加し、振り混ぜ、-15℃に昇温して重合を開始させた。重合開始時の各試薬の濃度は、1-(2-クロロエトキシ)エチルクロライド:20mM、四塩化スズ:50mM、TBAC:10mM、スチレン:1.0Mである。-15℃で120分間重合させた後、メタノールを2ml加え、重合を停止させた。プロモベンゼンを内部標準として、反応液をガスクロマトグラフィー(GC)で分析したところ、スチレンの重合率は46%であった。反応液をトルエンで希釈した後、希塩酸、水、希水酸化ナトリウム水溶液、水で順次洗浄した後、溶媒を減圧下留去し、ポリスチレンを得た。得られたポリスチレンの分子量をGPCで測定したところ、数平均分子量Mnは2430、分子量分布Mw/Mnは1.12であった。また、得られたポリスチレンの¹H-NMRスペクトルは、図1のとおりであり、それより末端クロロエトキシ基の導入率は91%であることが判った。

【0022】実施例2

(アセトキシエトキシ末端ポリスチレンの合成) 2-クロロエチルビニルエーテルの代わりに2-アセトキシエチルビニルエーテルを用い、重合開始時の試薬濃度を四塩化スズ:100mM、TBAC:40mMにした他は、実施例1と同様に行い、60分間重合させた。この場合、スチレンの重合率は37%であり、また、重合体のMnは2210、Mw/Mnは1.10であり、¹H-NMRスペクトルは、図2のとおりであった。

【0023】実施例3

(メタクリロイルオキシエトキシ末端ポリスチレンの合

成) 2-クロロエチルビニルエーテルの代わりに2-ビニロキシエチルメタクリレートを用い、重合開始時の試薬濃度を四塩化スズ:40mM、TBAC:5mMにした他は、実施例1と同様に行い、100分間重合させた。この場合、スチレンの重合率は38%であり、また、重合体のMnは1820、Mw/Mnは1.18で、末端メタクリロイルオキシエトキシ基の導入率は、ほぼ100%であった。また、¹H-NMRスペクトルは、図3のとおりであった。

【0024】実施例4

(フタルイミドエトキシ末端ポリスチレンの合成) 2-ビニロキシエチルメタクリレート代わりに2-ビニロキシエチルフタルイミドを用いた他は、実施例3と同様に行い、重合体を得た。この場合、スチレンの重合率は46%であり、また、重合体のMnは2550、Mw/Mnは1.13であり、末端フタルイミドエトキシ基の導入率は99%であった。また、¹H-NMRスペクトルは、図4のとおりであった。

【0025】実施例5

(ベンゾイロキシエトキシ末端ポリスチレンの合成) 2-クロロエチルビニルエーテルの代わりに2-ベンゾイロキシエチルビニルエーテルを用いた他は、実施例1と同様に行い、重合体を得た。この場合、スチレンの重合率は41%であり、また、重合体のMnは2170、Mw/Mnは1.12で、末端ベンゾイロキシエトキシ基の導入率は94%であり、¹H-NMRスペクトルは、図5のとおりであった。

【0026】

【発明の効果】この発明の反応性基を有するポリスチレンの製造方法は、特定の有機ハロゲン化合物とルイス酸性のハロゲン化金属とからなる重合開始剤を使用して、4級アンモニウム塩の存在下でスチレンをリビングカチオン重合することによって、単量体および溶剤に関する高度な精製操作を要せずに、分子量分布の狭い、末端に各種の反応性官能基を有するポリスチレンを容易に製造することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1により得られたポリスチレンの¹H-NMRスペクトルである。

【図2】実施例2により得られたポリスチレンの¹H-NMRスペクトルである。

【図3】実施例3により得られたポリスチレンの¹H-NMRスペクトルである。

【図4】実施例4により得られたポリスチレンの¹H-NMRスペクトルである。

【図5】実施例5により得られたポリスチレンの¹H-NMRスペクトルである。

The figure shows an NMR spectrum with chemical shift in PPM on the x-axis, ranging from 0 to 8. The spectrum features several peaks: a large peak at approximately 7.2 ppm labeled 'e', a smaller peak at approximately 6.5 ppm, a broad multiplet between 3.5 and 4.5 ppm labeled 'd' and 'b+c', a large peak at approximately 1.2 ppm, and a small peak at approximately 0.9 ppm labeled 'a'. An inset shows the chemical structure of the copolymer: $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_4)]_n\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_4)]_m\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{---Cl}$. Labels 'a' through 'e' point to specific protons in the structure: 'a' to the methyl protons, 'b' to the methylene protons of the first side chain, 'c' to the methylene protons of the second side chain, 'd' to the aromatic protons, and 'e' to the backbone methylene protons.

The figure displays an NMR spectrum with chemical shift in PPM on the x-axis, ranging from 0 to 8. The spectrum shows several peaks: a large peak at ~7.2 ppm (labeled 'd'), a broad peak at ~6.5 ppm, a small peak at ~4.8 ppm (labeled 'c'), a peak at ~4.2 ppm (labeled 'b'), a broad multiplet between 1.5 and 2.5 ppm (labeled 'e'), and a small peak at ~1.0 ppm (labeled 'a').

The chemical structure of the copolymer is shown above the spectrum:

$$\text{CH}_3 - \overset{\text{d}}{\text{CH}} - \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}}{\text{CH}} \right]_n - \text{CH}_2 - \overset{\text{c}}{\text{CH}} - \text{C}_6\text{H}_5$$

The structure includes a repeating unit with a phenyl ring and a side chain containing an ester group. The labels 'a' through 'e' correspond to the peaks in the NMR spectrum.

[illegible]

The figure displays an NMR spectrum of a copolymer. The x-axis represents the chemical shift in PPM, ranging from 0 to 8. The spectrum shows several distinct peaks: a small peak at ~8.1 ppm (labeled 'b'), a large peak at ~7.1 ppm (labeled 'd'), a peak at ~6.5 ppm, a small peak at ~4.3 ppm (labeled 'c'), a broad peak at ~1.5 ppm, and a small peak at ~1.2 ppm (labeled 'e').

The chemical structure of the copolymer is shown above the spectrum. It consists of two repeating units:

- Unit 1:** A benzamide derivative. The amide group is $-C(=O)-NH-C(=O)-$ attached to a benzene ring. The amide protons are labeled 'b'. The benzene ring protons are labeled 'd'.
- Unit 2:** A chloromethyl-substituted benzene ring. The benzene ring protons are labeled 'd'. The chloromethyl group is $-CH_2-Cl$, with the methylene protons labeled 'c'.

The copolymer structure is represented as $CH_3-CH(O-CH_2-CH_2-NH-C(=O)-C_6H_4)-CH_2-CH(C_6H_4-CH_2-Cl)_n$, where the benzene rings are labeled 'd' and the amide protons are labeled 'b'.

【圖5】

